

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-099081

(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08F 2/48
C08F290/14
C08G 59/40
H05K 3/28

(21)Application number : 2000-286281

(71)Applicant : TAMURA KAKEN CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

(72)Inventor : ONO TAKAO
GONJO HIDEKI
NOGIWA HIROMITSU

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRINTED-WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition which is capable of being developed by exposing to ultraviolet rays and being developed by a dilute aqueous alkaline solution and is excellent in finger touch dryability when a coated film is dried and which has a wide range of heat control and high sensibility and is excellent in colose adhesion, heat-resistance, chemical resistance or the like and is suitable for a soldering resist film for a printed-wiring board, and also provide a printed-wiring board having a cured coated film using the same.

SOLUTION: The photosensitive resin composition containing (A) an active energy beam-curable resin having at least two ethylenically unsaturated bonds in one molecule, (B) a compound having at least two allyl groups, (C) a photopolymerization initiator, (D) a reactive diluent and (E) an epoxy-based thermosetting curable compound. For the printed-wiring board, this composition is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-99081

(P 2 0 0 2 - 9 9 0 8 . 1 A)

(43)公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマート* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2H025
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4J011
290/14		290/14	4J027
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	4J036
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D 5E314
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2000-286281(P2000-286281)

(22)出願日 平成12年9月21日(2000.9.21)

(71)出願人 000108823

タムラ化研株式会社
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2

(72)発明者 大野 隆生

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タム
ラ化研株式会社内

(72)発明者 権正 秀樹

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タム
ラ化研株式会社内

(74)代理人 100081112

弁理士 佐野 忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物及びプリント配線板

(57)【要約】

【課題】紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像可能で、塗布膜の乾燥時の指触乾燥性に優れ、しかも熱管理幅が広く、高感度であって、密着性、耐熱性、耐薬品性等に優れ、プリント配線板用のソルダーレジスト膜に好適である感光性樹脂組成物及びその硬化塗膜を有するプリント配線板を提供する。

【解決手段】(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、

(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物、(C) 光重合開始剤、(D) 反応性希釈剤及び(E) エポキシ系熱硬化性化合物を含有する感光性樹脂組成物。この組成物を用いたプリント配線板。

FP03-0307
-00WD-KX
03.11.18
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物、

(C) 光重合開始剤、(D) 反応性希釈剤及び(E) エポキシ系熱硬化性化合物を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物がトリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートの単独重合ポリマー及びトリアリルイソシアヌレートの共重合ポリマーの少なくとも1種である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物の硬化膜を有するソルダーレジスト膜を被覆した電子部品を搭載する前又はした後のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像で画像形成可能であり、例えば露光用フィルムを接触させるときの塗布膜の乾燥性である、いわゆる指触乾燥性が優れ、しかも感度がよく、熱管理幅が広く、さらに密着性、耐熱性、耐薬品性に優れた塗膜を与えることができる、例えばプリント配線板用ソルダーレジストとして好適な感光性樹脂組成物及びこれを用いたプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板は、基板の上に導体回路のパターンを形成し、そのパターンのはんだ付けランドに電子部品をはんだ付けすることにより搭載するためのものであり、そのはんだ付けランドを除く回路部分は永久保護皮膜としてのソルダーレジスト膜で被覆される。これにより、プリント配線板に電子部品をはんだ付けする際にはんだが不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路導体が空気に直接曝されて酸化や湿度により腐食されるのを防止する。従来、ソルダーレジスト膜は、基板上にその溶液組成物をスクリーン印刷法でパターン形成し、溶剤を除く乾燥をした後、紫外線または熱により硬化させることが主流とされてきた。

【0003】 ところが、最近、プリント配線基板の配線密度の向上（細密化）の要求にともないソルダーレジスト組成物（ソルダーレジストインキ組成物ともいう）も高解像性、高精度化が要求され、民生用基板、産業用基板を問わずスクリーン印刷法から、位置精度、導体エッジ部の被覆性に優れる液状フォトソルダーレジスト法

（写真現像法）が提案されている。例えば特開昭50-144431号、特開昭51-40451号公報には、ビスフェノール型エポキシアクリレート、増感剤、エポキシ化合物、エポキシ硬化剤などからなるソルダーレジスト組成物が開示されている。これらのソルダーレジスト組成物は、プリント配線板上に感光性樹脂組成物である液状組成物を全面塗布し、溶媒を揮発させた後、露光

して未露光部分を有機溶剤を用いて除去し、現像するものである。しかし、この有機溶剤による未露光部分の除去（現像）は、有機溶剤を多量に使用するため、環境汚染や火災などの危険性があるのみならず、環境汚染の問題があり、特に人体に与える影響が最近大きくクローズアップされてきていることから、その対策に苦慮しているのが現状である。

【0004】 これらの問題を解決するために、希アルカリ水溶液で現像可能なアルカリ現像型フォトソルダーレジスト組成物が提案されている。例えば特開昭56-40329号、特開昭57-45785号公報には、エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、更に多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとする材料が開示されている。また、特公平1-54390号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂と、光重合開始剤を含有する希アルカリ水溶液により現像可能な光硬化性の液状レジストインキ組成物が開示されている。

【0005】 これらの液状ソルダーレジスト組成物は、エポキシアクリレートにカルボキシル基を導入することによって、光感光性や希アルカリ水溶液での現像性を付与させたものであるが、この組成物にはさらに、その塗膜を露光、現像処理して所望のレジストパターンを形成した後、通常、熱硬化させるために、熱硬化性成分として、一般的にはエポキシ樹脂を含有させ、上記のエポキシアクリレートに導入した側鎖のカルボキシル基とエポキシ基とを反応させ、密着性、硬度、耐熱性、電気絶縁性などに優れるレジスト膜を形成させている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、プリント配線板の生産性を向上させるために、ソルダーレジストを設ける一連の工程における作業性の改善が求められ、ソルダーレジスト組成物に対しても、その塗膜の光に対する感度がよく、しかもその塗膜に露光用の例えばネガフィルムを当てがって露光した後、そのネガフィルムを引き剥がすときに、塗膜が付着し、剥離しないような塗膜の性能、さらには乾燥時の未露光対応部分の現像時除去可能な塗布膜硬化度の熱的許容限度の管理範囲である、いわゆる熱管理幅が広いことも要求されているが、上記の従来のソルダーレジスト組成物はこれらの要求を十分には満たすことができず、その改善が求められている。上記のネガフィルムに対する塗膜の性能は、ソルダーレジスト組成物をプリント基板上に塗布し、溶剤を揮発させる程度に乾燥した後のその表面状態に関するものであって、その露光用フィルムを接触させるときにその塗膜が付着しない乾燥性の目安として、いわゆる指触乾燥性（人手の指で軽く押しても塗膜が張り付かない性質）が検査されており、自動露光機の導入が増加しつ

つある現状では、この指触乾燥性を向上させることが重要な課題の一つになっている。人手によりネガフィルムを引き剥がす場合には、その引き剥がす力を調整しつつ塗布膜の付着が起こらないようにすることができるが、自動露光機を用いる場合には、ネガフィルムをソルダーレジスト組成物の塗膜に接触させ、露光後に引き離すのも、ネガフィルムをフレームに支持し、そのフレームを機械的に移動させて行なうので、その接触や引き離しを加減することができず、これらがどのような状態でも塗膜に損傷が起こらないようにその指触乾燥性の一層の向上が要求される。このように、最近では、ソルダーレジスト組成物には、感度の向上と指触乾燥性の向上が求められているが、前者は塗膜が光硬化し易いほどよく、そのためには多官能感光性モノマーの配合量を多くすればよいが、逆にそのような塗膜は光硬化前はベトツキ易く、指触乾燥性が悪いので、この両者はソルダーレジスト組成物の組成的に見れば互いに背反的性能であるということができ、その調和をする工夫が求められているのみならず、熱管理幅を広くする工夫も求められている。なお、熱管理幅が狭いと、すなわち熱による温度の上昇の許容範囲が狭いと、液状ソルダーレジスト組成物をプリント配線板へ塗布し、その溶剤を除去する乾燥過程で、その許容範囲を超えた時間もしくは温度により塗布膜の樹脂組成物が硬化をし始め、その後に露光し、現像すると、未露光部分が現像液により除去され難いという問題を生じ、上述した高解像性や高精度化の点で問題を生じることがある。

【0007】本発明の第1の目的は、紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像により画像形成可能であって、指触乾燥性が良く、しかも感度が良く、熱管理幅も広く、さらに密着性、耐熱性及び耐薬品性等に優れたパターンを与えることができる感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、その感光性樹脂組成物のソルダーレジスト膜の硬化膜を有する電子部品搭載前又は後のプリント配線板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(C) 光重合開始剤、(D) 反応性希釈剤及び(E) エポキシ系熱硬化性化合物に、

(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物を加えた感光性樹脂組成物は、指触乾燥に優れ、しかも感度が良く、熱管理幅も広く、さらに密着性、耐熱性及び耐薬品性等に優れた、特にプリント配線板製造用ソルダーレジスト用として好適な感光性樹脂膜を提供することを見出し、本発明をするに至った。すなわち、本発明は、

(1)、(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、

(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物、(C)

光重合開始剤、(D) 反応性希釈剤及び(E) エポキシ系熱硬化性化合物を含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、(2)、(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物がトリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートの単独重合ポリマー及びトリアリルイソシアヌレートの共重合ポリマーの少なくとも1種である上記(1)の感光性樹脂組成物、(3)、上記(1)又は(2)の感光性樹脂組成物の硬化膜を有するソルダーレジスト膜を被覆した電子部品を搭載する前又はした後のプリント配線板を提供するものである。

【0009】本発明において、「(A) 1分子中に少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂」とは、例えば分子中にエポキシ基を2個以上有する多官能エポキシ樹脂のエポキシ基の少なくとも一部にアクリル酸又はメタクリル酸等のラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させた後、生成した水酸基に多塩基酸又はその無水物を反応させたものなどを挙げるができる。

【0010】上記多官能性エポキシ樹脂としては、2官能以上のエポキシ樹脂であればいずれでも使用可能であり、エポキシ当量の制限は特にないが、通常1,000以下、好ましくは100~500のものをを用いる。例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オークレゾールノボラック型等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル型多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂、複素環式多官能エポキシ樹脂、ビスフェノール変性ノボラック型エポキシ樹脂、多官能変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物型エポキシ樹脂等をあげることができる。また、これらの樹脂にBr、Cl等のハロゲン原子を導入したものなども挙げられる。これらの内でも耐熱性を考慮すると、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0011】これらのエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させる。エポキシ基とカルボキシル基の反応によりエポキシ基が開裂し水酸基とエステル結合が生成する。使用するラジカル重合性不飽和モノカルボン酸としては、特に制限は無く、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などがあるが、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方(以下、(メタ)アクリル酸ということがある。)が好ましく、特にアクリル酸が好ましい。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応方法に特に制限は無く、例えばエポキシ樹脂とアクリル酸を適当な希釈

剤中で加熱することにより反応できる。希釈剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール、などのアルコール類、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール等の脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート等の酢酸エステル類等を挙げることができる。また触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフェートなどのリン化合物類等を挙げることができる。

【0012】上記のエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応において、エポキシ樹脂が有するエポキシ基1当量あたりラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を0.7~1.2当量反応させる事が好ましい。アクリル酸又はメタクリル酸の少なくとも一方を用いるときは、さらに好ましくは0.8~1.0当量加えて反応させる。ラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が0.7当量未満であると、後続の工程の合成反応時にゲル化を起こすことがあったり、あるいは樹脂の安定性が低下する。また、ラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が過剰であると未反応のカルボン酸が多く残存するため、硬化物の諸特性（例えば耐水性等）を低下させる恐れがある。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応は、加熱状態で行うのが好ましく、その反応温度は、80~140℃である事が好ましい。反応温度が140℃を超えるとラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が熱重合を起こし易くなり合成が困難になることがあり、また80℃未満では反応速度が遅くなり、実際の製造上好ましくないことがある。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の希釈剤中での反応においては、希釈剤の配合量が反応系の総重量に対して、20~50%である事が好ましい。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応生成物は単離することなく、希釈剤の溶液のまま、次の多塩基酸類との反応に供する事ができる。

【0013】上記エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応生成物である不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂に、多塩基酸又はその無水物を反応させる。多塩基酸又はその無水物としては、特に制限は無く、飽和、不飽和のいずれも使用できる。このような多塩基酸としては、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、クエン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチ

ルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びジグリコール酸等が挙げられ、多塩基酸無水物としてはこれらの無水物が挙げられる。これらの化合物は単独で使用する事ができ、また2種以上を混合してもよい。多塩基酸又は多塩基酸無水物は、上記のエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応で生成した水酸基に反応し、樹脂に遊離のカルボキシル基を持たせる。反応させようとする多塩基酸の使用量は、エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応生成物が有する水酸基1モルに対し0.2~1.0モルである事が望ましい。露光時に高感度の樹脂膜が得られる点からは、好ましくは0.3~0.9モル、さらに好ましくは0.4~0.8モルの割合で反応させる。0.2モル未満であると得られた樹脂の希アルカリ現像性が低下することがあり、また1.0モルを超えると最終的に得られる硬化塗膜の諸特性（例えば耐水性等）を低下させることがある。多塩基酸は、上記の不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂に添加され、脱水縮合反応され、反応時生成した水は反応系から連続的に取り出すことが好ましいが、その反応は加熱状態で行うのが好ましく、その反応温度は、70~130℃である事が好ましい。反応温度が130℃を超えると、エポキシ樹脂に結合されたものや、未反応モノマーのラジカル重合性不飽和基が熱重合を起こし易くなり合成が困難になることがあり、また70℃未満では反応速度が遅くなり、実際の製造上好ましくないことがある。多塩基酸無水物を使用する場合もこれに準ずる。上記の多塩基酸又はその無水物と不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂との反応生成物である多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂の酸価は、60~300mgKOH/gが好ましい。反応させる多塩基酸又はその無水物の量により、反応生成物の酸価は調整できる。

【0014】本発明においては、上記の多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂も感光性樹脂として使用できるが、上記の多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂の有するカルボキシル基に、1つ以上のラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を持つグリシジル化合物を反応させることにより、ラジカル重合性不飽和基を更に導入し、さらに感光性を向上させた感光性樹脂としてもよい。この感光性を向上させた感光性樹脂は、最後のグリシジル化合物の反応によってラジカル重合性不飽和基が、その前駆体の感光性樹脂の高分子の骨格の側鎖に結合するため、光重合反応性が高く、優れた感光特性を持つことができる。1つ以上のラジカル重合

性不飽和基とエポキシ基を持つ化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリアクリレートモノグリシジルエーテル等が挙げられる。なお、グリシジル基は1分子中に複数有していてもよい。これらの化合物は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。上記グリシジル化合物は、上記の多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂の溶液に添加して反応させるが、その樹脂に導入したカルボキシ基1モルに対し、通常0.05~0.5モルの割合で反応させる。得られる感光性樹脂を含有する感光性樹脂組成物の感光性(感度)や、上述した熱管理幅及び電気絶縁性等の電気特性などのことを考慮すると、好ましくは0.1~0.5モルの割合で反応させるのが有利である。反応温度は80~120℃が好ましい。このようにして得られるグリシジル化合物付加多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂からなる感光性樹脂は酸価が45~250mgKOH/gである事が好ましい。

【0015】本発明において、「(B) アリル基を少なくとも2つ有する化合物」としては、アリル基を少なくとも2つ(2つ以上)有する単量体、単量体単位にアリル基を少なくとも2つ(2つ以上)有する単独重合若しくは共重合ポリマーが挙げられる。例えば、ジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート等のジカルボン酸ジアリルエステル、トリアリルシアヌレート、テトラメチロールメタンテトラアグレート、トリメリット酸トリアリル等のモノマー、また、これらの単独重合ポリマー(例えばモノマーの一つの二重結合のみを重合させた多数モノマーの重合体)、例えばトリメリット酸トリアリルの重合体(重量平均分子量(Mw)が 2×10^4 であり、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn=1.8(分散度))、トリアリルシアヌレートの重合体(Mw=2.8 $\times 10^4$ 、Mw/Mn=1.5)が挙げられ、さらにはこれらのモノマーの少なくとも2種の共重合ポリマー、例えばトリアリルシアヌレート又はトリアリルイソシアヌレートとジアリルフタレート(オルソ、イソ、テレフタル酸のジアリルエステルの少なくとも1種)の共重合体(重量平均分子量15000~18000、Mw/Mn=1.5~1.6、ヨウ素価65~70、共重合モル比0:1~1:1、)等のトリアリルシアヌレート又はトリアリルイソシアヌレートとジカルボン酸ジアリルエステルとの共重合ポリマー等が挙げられる。単独重合ポリマーと共重合ポリマーの重量平均分子量は2,000~100,000が好ましい。2,000未満では指触乾燥性の向上する程度が低くなり、100,000を超えると希アルカリ現像性が低下することがある。これらの内、トリアリルイソシアヌレート又はその単独若しくは共重合ポリマーが好ましい。

【0016】この(B)成分のアリル基を少なくとも2

つ有する化合物は単独で用いてもよいし、少なくとも2種(2種以上)を組み合わせて用いてもよく、この成分を用いることにより特に指触乾燥性が向上し、塗膜の密着性も向上する。その含有量は、一般的には、上記

(A)成分100g当たり、1~40gの範囲で選ばれる。この含有量が1g未満では指触乾燥性が十分に発揮されないおそれがあるし、40gを超えると現像性が悪化することがある。指触乾燥性、密着性、熱硬化特性、及びソルダーレジスト膜の特性などを考慮すると、この

10 (B)成分の含有量は、特に10~20gの範囲が好ましい。

【0017】本発明においては、上記(A)成分、

(B)成分のほかに、「(C)光重合開始剤」及び

「(D)反応性希釈剤」、さらには「(E)エポキシ系

熱硬化性化合物」と混合して使用することにより、本発明の感光性樹脂組成物とすることができ、例えばプリント配線板製造用ソルダーレジスト組成物として好適に使用することができる。上記「(C)光重合開始剤」としては、特に制限はなく、従来知られているものはいずれ

20 も使用できる。具体的には、代表的なものとしては例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン n -ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、 p -フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、 p -ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等が挙げられる。これらを単独または2種以上組み合わせて用いることができる。光重合開始剤の使用量は、上記(A)成分の活性エネルギー線硬化性樹脂100gに対して、通常0.5~50gである。0.5g未満では、この(A)成分の活性エネルギー線硬化性樹脂の光硬化反応が進行し難くなり、50gを超えるとその加える量の割には効果は向上せず、むしろ経済的には不利となったり、硬化塗膜の機械的特性が低下することがある。光硬化性、経済性、硬化塗膜の機械的特性などの点からは、その使用量は、好

ましくは2.0～3.0gである。

【0018】上記「(D) 反応性希釈剤」は、上記

(A) 成分の感光性樹脂の光硬化を更に十分に、耐酸性、耐熱性、耐アルカリ性などを有する塗膜を得るために使用するもので、1分子中に二重結合を少なくとも2個有する化合物が好ましく用いられる。その反応性希釈剤の代表的なものとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤が挙げられる。

【0019】上記の2～6官能その他の多官能反応性希釈剤は単品又は複数の混合系のいずれにおいても使用可能である。この反応性希釈剤の添加量は、上記(A)成分の活性エネルギー線硬化性樹脂100g当たり、通常2.0～4.0gの範囲で選ばれる。その添加量が2.0gより少ないと十分な光硬化が得られず、硬化塗膜の耐酸性、耐熱性等において十分な特性が得られず、また、添加量が4.0gを越えるとタックが激しく、露光の際アートワークフィルムの基板への付着が生じ易くなり、目的とする硬化塗膜が得られ難くなる。光硬化性、硬化塗膜の耐酸性、耐熱性等、アートワークフィルムの基板への付着の防止の点からは、反応性希釈剤の添加量は、好ましくは4.0～2.0gである。

【0020】上記「(E) エポキシ系熱硬化性化合物」は、本発明の感光性樹脂組成物において、ポストキュア後において十分に強靱な塗膜を得るために加える。このエポキシ系熱硬化性化合物の代表的なものとしては、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(エポキシオリゴマーを含む)が好適である。例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下に反応さ

せて得られたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAとホルマリンとを縮合反応させて得られた樹脂のエポキシ化物、これらの樹脂において、ビスフェノールAの代わりにブロム化ビスフェノールAを用いたもの、ノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させてグリシジルエーテル化したノボラック型エポキシ樹脂

(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型など)、ビスフェノールFやビスフェノールSにエピクロロヒドリンを反応させて得られたビスフェノールF型やビスフェノールS型エポキシ樹脂、さらにシクロヘキセンオキシド基、トリシクロデカンオキシド基、シクロペンテンオキシド基などを有する脂環式エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-ヒギロキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル樹脂、テトラグリシジジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノールなどのグリシジリアミン系樹脂、(プロピレン、ポリプロピレン)グリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、(エチレン、プロピレン)グリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル樹脂、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のトリアジン環を有するトリグリシジレイソシアヌレートなどが挙げられる。これらの熱硬化性化合物は単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。

【0021】上記エポキシ系熱硬化性化合物は、更に反応促進剤としてメラミン化合物、イミダゾール化合物、フェノール化合物等の公知のエポキシ硬化促進剤を併用して、塗膜をポストキュアすることを促進することもできる。ジシアンジアミド、その誘導体(N-置換ジシアンジアミド誘導体(特開平11-119429号公報に記載の一般式及び具体的例示のもの))及びこれらの有機酸塩(多塩基カルボン酸、りん酸、硫酸等の有機酸塩)の少なくとも1種を用いてもよい。この熱硬化性化合物の併用により、得られるレジスト皮膜の耐熱性、耐湿性、電気絶縁性、耐薬品性、耐酸性、耐溶剤性、密着性、可撓性、硬度などの諸特性を向上させることができ、プリント配線板用のソルダーレジストとして有用である。このエポキシ系熱硬化性化合物は、上記(A)成分の活性エネルギー線硬化性樹脂100gに対し、通常

5～100gの割合で添加される。この添加量が5g未満ではポストキュア後において、所望の物性を有する塗膜が得られないことがあるし、100gを超えると

(A)成分の光硬化性が低下することがある。ポストキュア後の塗膜物性及び(A)成分の光硬化性などの点から、この熱硬化性化合物の添加量は、好ましくは15～60gである。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物には、上記の成分のほかに、必要に応じて種々の添加剤、例えばシリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料や二酸化チタン等の無機顔料の公知の着色顔料、消泡剤、レベリング剤等の塗料用添加剤などを含有させることができる。

【0023】上述のようにして得られた本発明の感光性樹脂組成物は、例えば銅張り積層板の銅箔をエッチングして形成した回路のパターンを有するプリント配線板に所望の厚さで塗布し、60～80℃程度の温度で15～60分間程度加熱して溶剤を揮散させた後、これに上記回路のパターンのはんだ付けランド以外は透光性にしたパターンをネガフィルムを密着させ、その上から紫外線を照射させ、その後ネガフィルムを取り除き、そのはんだ付けランドに対応する非露光領域を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。この際使用される希アルカリ水溶液としては0.5～5質量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的であるが、他のアルカリも使用可能である。次いで、140～160℃の熱循環式の乾燥機等で10～60分間ポストキュアを行うことにより目的とするソルダーレジスト皮膜を形成せしめることができる。このようにしてソルダーレジスト膜で被覆したプリント配線板が得られ、これに電子部品が噴流はんだ付け方法や、リフローはんだ付け方法によりはんだ付けされることにより接続、固定されて搭載され、一つの電子回路ユニットが形成される。本発明においては、その電子部品搭載前のソルダーレジスト皮膜を被覆したプリント配線板、このプリント配線板に電子部品搭載した電子部品搭載後のプリント配線板のいずれをもその対象に含む。

【0024】

【発明の実施の形態】後述する実施例で使用する各成分及びその成分比を中心に、各成分の上述した化合物の中から選択された類似化合物、各成分比の上述した好ましい範囲について、後述する実施例を包括する上位概念の発明を構成することができる。例えば、上記(A)成分の樹脂を得る場合の成分としては、ラジカル重合性不飽和モノカルボン酸としてアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方、多官能性エポキシ樹脂としてノボラック型エポキシ樹脂、多塩基酸としてフタル酸類を挙げることができる。また、上記(B)成分としては、トリア

リルイソシアヌレート、その単独重合ポリマー及びその共重合ポリマーの少なくとも1種を用いる。この(B)成分を用いると、指触乾燥性を向上させることができ、しかも感度を良く、熱管理幅も広く、その他の密着性等の塗膜性能も向上させることができる。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

10 樹脂の製造例1(上記(A)成分としての感光性樹脂)
エチルカルビトールアセテート中において、エポキシ当量が220で、かつ1分子中に平均して7個のフェノール残基と、エポキシ基を有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、アクリル酸を1モルの割合で反応させて得られた反応物に、無水テトラヒドロフタル酸を0.6モルの割合で反応させ、感光性樹脂溶液を製造した。この感光性樹脂溶液は、固形分の樹脂成分100質量部に対し、エチルカルビトールアセテート50質量部を含む粘ちような液体であり、樹脂分の酸価は88mg KOH/gであった。

【0026】実施例1

樹脂の製造例1で得られた感光性樹脂溶液100gに対し、トリアリルイソシアヌレートの単独重合ポリマー(TAICプレポリマー(日本化成(株)製:重量平均分子量5,000～30,000))2g、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)8g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン(商品名IC-907)5g、シリカ3g、硫酸バリウム30g、トリグリシジルイソシアヌレート10g、メラミン1g、フタロシアニングリーン1gを3本ロールで混合分散させて、感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の塗膜の指触乾燥、感度、熱管理幅及び塗膜性能を後述の試験法によって調べた結果を表2に示す。

【0027】実施例2～4

実施例1において、表1に示すように、TAICプレポリマーの配合量を変えた以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様に塗膜の指触乾燥、感度、熱管理幅及び塗膜性能を調べた結果を表2に示す。

40 【0028】比較例1～3

実施例1において、表1に示すように、TAICプレポリマーを配合しないもの(比較例1)、TAICプレポリマーの代わりに、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)4g配合したもの(比較例2)、DPHA8gとトリグリシジルイソシアヌレート15g配合したもの(比較例3)以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製し、実施例1と同様に塗膜の指触乾燥、感度、熱管理幅及び塗膜性能を調べた結果を表2に示す。

50 【0029】感光性樹脂組成物の塗膜の指触乾燥性、感度、熱管理幅及び塗膜性能(密着性、鉛筆硬度、耐酸

性、耐溶剤性、耐熱性)の評価方法は、以下のとおりである。

(1) 指触乾燥性

銅箔を張り合わせた基板の銅箔面に上記実施例1~4、比較例1~3のそれぞれの感光性樹脂組成物を全面塗布し、80℃、20分間乾燥を行ない、その塗膜表面に指を軽く押しつけ、指に対する張り付き程度を以下の基準で評価した。

◎：全く張り付きなし

○：殆ど張り付きなし

△：ほんの僅かに張り付きあり

×：張り付きあり

(2) 感度

予め面処理済みの基板(銅張り積層板)に、スクリーン印刷法により、上記実施例1~4、比較例1~3のそれぞれの感光性樹脂組成物を35μmの厚さ(乾燥前)に塗工してそれぞれの塗工基板を作製し、それぞれの塗工基板を80℃、20分間乾燥した。その塗工基板に感度測定用ステップタブレット(コダック21段)を設置し、ステップタブレットを通しメインピークが365nmの波長の紫外線の照射光量をオーク製作所社製の積算光量計を用い300mJ/cm²照射したものをテストピースとし、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用い、2.0kg/cm²のスプレー圧で60秒間現像を行った後の露光部分の除去されない部分を数字(ステップ数)で表す方法(ステップ数が多いほど感光特性が良好)により測定し、その得られた数字で感度を表した。

(3) 熱管理幅

予め面処理済みの基板(銅張り積層板)に、スクリーン印刷法により、上記実施例1~7、比較例1~3のそれぞれの感光性樹脂組成物を35μmの厚さ(乾燥前)に塗工してそれぞれの塗工基板を作製し、それぞれの塗工基板を80℃、予備乾燥時間を10分間隔で120分まで延長した塗工基板を試験片とし、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を用い、2.0kg/cm²のスプレー圧で60秒現像を行い、塗工膜を完全に除去することができるのに要した最長の予備乾燥時間(min)を測定した。

【0030】(4) 塗膜性能

予め面処理済みの基板(銅張り積層板)に、スクリーン印刷法により、上記実施例1~7、比較例1~3のそれぞれの感光性樹脂組成物を35μmの厚さ(乾燥前)に塗工してそれぞれの塗工基板を作製し、それぞれの塗工基板を80℃、20分間乾燥した。この基板にネガフィルムを密着させ、露光後、1質量%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理してパターンを形成した。次に、この基板を150℃で60分間熱硬化して、硬化塗膜を有する試験片を作製し、塗膜性能の評価を行なった。

【0031】(イ) 密着性

JIS D-0202に準拠して、基盤目試験により測

定した。

(ロ) 鉛筆硬度

JIS K-5400 6.14に準拠して測定した。

(ハ) 耐酸性

硬化塗膜を有する試験片を常温の10質量%の硫酸水溶液に30分間浸漬したのち、水洗後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、塗膜の剥がれ、変色について観察し、耐酸性を目視により評価した。

◎：全く変化が認められないもの

10 ○：ほんの僅か変化しているもの

△：顕著に変化しているもの

×：塗膜が膨潤して剥離したもの

【0032】(ニ) 耐溶剤性

硬化塗膜を有する試験片を常温の塩化メチレンに30分間浸漬したのち、水洗後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、塗膜の剥がれ、変色について観察し、耐溶剤性を目視により評価した。

◎：全く変化が認められないもの

○：ほんの僅か変化しているもの

20 △：顕著に変化しているもの

×：塗膜が膨潤して剥離したもの

(ホ) 耐熱性

硬化塗膜を有する試験片を、JIS C 6481の試験方法に従って、260℃のはんだ槽に30秒浸漬後、セロハンテープによるピーリング試験を1サイクルとし、計1~3サイクルを行った後の塗膜状態を目視により評価した。

◎：3サイクル後も塗膜に変化がないもの

○：3サイクル後に僅かに変化しているもの

30 △：2サイクル後に変化しているもの

×：1サイクル後に剥離が生じているもの

【0033】なお、電気特性(絶縁抵抗及び変色)を、試験片の硬化塗膜にIPC-SM-840B B-25のくし型電極Bクーポンを置き、60℃、90%RH

(相対湿度)の恒温恒湿槽中で100Vの直流電圧を印加し、500時間後の絶縁抵抗を測定するとともに、変色を目視により観察し、電気特性を評価したところ、実施例のものは、全く変色していないか、薄く変色している程度であり、抵抗値は10¹¹の単位の値(Ω)を示し、通常用いられているものと遜色なかった。

【0034】

【表1】

【0035】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
感光性樹脂	100	100	100	100	100	100	100
DPEA	8	8	8	8	8	4	8
IC-907	5	5	5	5	5	5	5
シリカ	3	3	3	3	3	3	3
硫酸バリウム	30	30	30	30	30	30	30
トリグリシジルイソシアレート	10	10	10	10	10	10	15
メラミン	1	1	1	1	1	1	1
フタロシアニングリーン	1	1	1	1	1	1	1
TAICアプレポリマー	2	5	10	20	—	—	—

表中、DPEA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、IC-907：2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、TAICアプレポリマー：トリイソシアレート単体重合ポリマーを示す。単位はgである。

10

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
指触乾燥性	○	●	●	●	△	○	×
感度	8	8	8	8	8	7	8
熱管理幅 (ml)	70	70	70	60	70	60	60
密着性	●	●	●	●	○	○	●
鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○

【0036】表1の結果から、指触乾燥性は、実施例のものが比較例1～3のものに比べ、いずれも優れるか悪くても同等であり、特にTAICプレポリマーを5g又はこれより多く用いた場合にはいずれの比較例よりも優れる。熱管理幅、感度、密着性も実施例のものが比較例1～3のものに比べ、いずれも優れるか悪くても同等であり、その他の硬度、耐酸性、耐溶剤性、耐熱性は実施例、比較例で差はないが、これら全ての項目を総合的に評価すれば、いずれの実施例のものもいずれの比較例のものよりは優れているといえることができる。なお、上述した発明において、「感光性樹脂組成物」を「ソルダーレジスト用感光性樹脂組成物」としてもよく、さらに「塗布膜乾燥時の指触乾燥性に優れる」の用途限定を加えてもよく、「ソルダーレジスト膜を被覆したプリント

配線板及びその製造方法」としてもよく、また、その他の上述した数値その他の限定、さらにはこれらの任意の複数を組み合わせた限定を加えた発明としてもよい。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、紫外線露光及び希アルカリ水溶液による現像により画像形成可能であって、指触乾燥性が良く、しかも感度が良く、熱管理幅も広く、さらに耐熱性、電気絶縁性及び耐薬品性等に優れたパターンを与えることができる感光性樹脂組成物を提供することができる。そして、その感光性樹脂組成物のソルダーレジスト膜の硬化膜を有する電子部品搭載前又は後のプリント配線板を提供することができ、高解像性、高精度化した、硬化塗膜性能の優れたプリント配線板を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 野極 浩充
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タム
ラ化研株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA07 AA08 AA10 AA14 AA15
AB15 AC01 AD01 BC13 BC42
BC48 BC85 BC86 BD23 BD53
CA00
4J011 QA13 QA20 QA23 QA25 QA27
QB01 QB16 QB20 QB22 RA11
SA02 SA06 SA12 SA14 SA15
SA24 SA25 SA32 SA36 SA54
SA63 SA64 SA78 UA01 VA01
WA01
4J027 AA07 AA08 AE02 AE03 BA08
BA20 BA21 BA22 BA23 BA24
BA25 BA27 BA29 CA10 CB10
CC05 CD10
4J036 AB01 AB03 AB09 AB16 AB17
AD08 AD09 AD21 AF06 AG06
AG07 AH07 AJ09 DA02 DC31
DC41 DC45 FB01 JA09
5E314 AA27 AA32 CC01 CC07 DD07
FF19 FF21 GG17